

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/078349 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C04B 28/02**,  
7/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CZ03/00020

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. März 2003 (18.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
PV 2002-1011 20. März 2002 (20.03.2002) CZ

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **UNIVERSITÄT FÜR CHEMIE UND  
TECHNOLOGIE, PRAG** [CZ/CZ]; CIAHOTN Karel,  
Technická 5, 166 28 PRAHA 6 (CZ).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SKVÁRA, Fran-  
tisek** [CZ/CZ]; Jirešková 18, 170 00 PRAHA 7 (CZ).  
**KASTÁNEK, Frantisek** [CZ/CZ]; Poděbradova 3215,  
272 01 Kladno (CZ).

(74) Anwalt: **KUBÍĚKOVÁ, Kvitoslava**; BIC ÈVUT  
PRAHA, ZIKOVA 4, 166 36 PRAHA 6 (CZ).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT  
(Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster),  
CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster),  
DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Ge-  
brauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Ge-  
brauchsmuster), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GEOPOLYMER BINDER BASED ON FLY ASH

(54) Bezeichnung: GEOPOLYMERES BINDEMITELE AUF BASIS VON FLUGASCHE

(57) Abstract: The invention relates to a geopolymer binder based on fly ash, which is intended for the production of pastes, mortars and concretes or waste fixation and which contains 70 to 94 percent by weight of power station fly ash with a measurement surface of 150-600 m<sup>2</sup>/kg and 5 to 15 percent by weight of an alkaline activator, wherein said activator consists of a mixture of alkaline hydroxide and alkaline silicate, for example, water glass. Said activator contains 5 to 15 percent by weight Me<sub>2</sub>O and a proportion of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>O ranging from 0.6 to 1.5, wherein Me is Na K. The invention is characterized in that said binder contains 1 to 15 of a lime-containing compound, for example, CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, ground limestone or dolomite limestone, waste gypsum rock from chemical productions, waste gypsum rock from sulfur separation processes and reprocessed cement from concrete. The particle size of the lime-containing compound is advantageously from 1 to 200 μm. The fly ashes should advantageously contain over 3 percent by weight of CaO.

(57) Zusammenfassung: Ein geopolymeres Bindemittel auf Flugaschenbasis, das zur Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder zur Abfallfixation bestimmt ist, und der 70 bis 94 Gewichtsprozent von Kraftwerkflugasche mit Messoberfläche von 150-600 m<sup>2</sup>/kg und 5 bis 15 Gewichtsprozent eines alkalischen Aktivator enthält, wobei der Aktivator aus einem Gemisch vom alkalischen Hydroxid und alkalischen Silikat, zum Beispiel Wasserglas, besteht und wobei dieser Aktivator 5 bis 15 Gewichtsprozent Me<sub>2</sub>O enthält und ein Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>O im Bereich von 0,6 bis 1,5 aufweist, wobei Me Na oder K ist. Die Erfindung besteht darin, dass außerdem 1 bis 15 Gewichtsprozent einer kalkhaltigen Verbindung, wie zum Beispiel CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, gemahlenen Kalkstein oder Dolomitmalkstein, Abfallgipsstein aus chemischen Produktionen, Abfallgipsstein aus Schwefelabscheidungsverfahren, wiederaufbereitetes Zementmaterial aus Beton enthält sind. Die Teilchengröße von kalkhaltigen Verbindung ist vorteilhafterweise 1 bis 200 μm. Es ist günstig, wenn die Flugasche mehr als 3 Gewichtsprozent CaO enthält.

WO 03/078349 A1

## Geopolymerer Bindestoff auf Flugaschenbasis

### Bereich der Technik

Die Erfindung betrifft geopolymeren Bindestoff auf Flugaschenbasis, der zur  
5 Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder zur Abfallfixation bestimmt ist,  
und der 70 bis 90 Gewichtsprozent von Kraftwerkflugasche mit Messoberfläche  
von 150-600 m<sup>2</sup>/kg und 5 bis 15 Gewichtsprozent vom alkalischen Aktivator  
enthält, wobei der Aktivator aus Gemisch vom alkalischen Hydroxid und  
alkalischen Silikat, zum Beispiel Wasserglas, besteht, wann dieser Aktivator 5  
10 bis 15 Gewichtsprozent Me<sub>2</sub>O enthält und ein Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>O im  
Bereich von 0,6 bis 1,5 aufweist, wo Me Na oder K ist.

### Bisheriger Stand der Technik

15 Die latent hydraulischen Aktivstoffen, wie zum Beispiel granulöse  
Hochofenschlacke, Kraftwerkflugasche, Natur- oder Kunstpuzzolane, stellen  
einen Bestandteil von Portlandmischzementen dar. Diese Stoffe beteiligen sich  
aktiv an dem Hydratationsverfahren vom Portlandzement, wenn die  
aktivierende Substanz insbesondere Ca(OH)<sub>2</sub> ist, die bei der Hydratation von  
20 Klinkermineralen entsteht. Die hydraulisch aktive Stoffe sind jedoch auch bei  
Abwesenheit von Ca(OH)<sub>2</sub> fähig, Hydrate zu bilden, welche die Substanzen mit  
messbaren mechanischen Eigenschaften gewähren. Solche Aktivatoren von  
latent hydraulischen Stoffen sind einige alkalische Verbindungen, wie zum  
Beispiel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH oder Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

25 Die Grundangaben über diese Bindestoffe, „Alkalischlackenzement“,  
finden wir in der Literatur zum Beispiel in dem Buch von V.D.Gluchovskij: „Soil  
Silicates“, Kijev 1959, weiter in Proceedings 1. und 2. International Conference  
„Alkaline Cements and Concretes“, Kijev 1994, 1999 und in vielen anderen. In  
diesen Arbeiten sind Gemische von latent hydraulischen Stoffen (insbesondere  
30 von Schlacken und weiteren) beschrieben, wo ein alkalischer Aktivator in der  
Form von Wasserglas, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaOH verwendet wird.

In dem Werk US 4,410,365 ist ein Bindestoff auf der Basis von gemahlener granulöser Hochofenschlacke und alkalischem Aktivator, zum Beispiel NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschrieben.

Ferner ist ein alkalischer Bindestoff mit geringem Wasserkoeffizient beschrieben, der zur Vorbereitung von Breien, Mörtel und Betonen geeignet ist. Der Bindestoff besteht mindestens aus 50 % von latent hydraulischem Aktivstoff, wie zum Beispiel Schlacke, oder Kunst- oder auch Naturpuzzolan ist, und der eine Messoberfläche mindestens von 400 m<sup>2</sup>/kg aufweist. Der Bindestoff enthält ferner 0,1 bis 5 % Betonverflüssiger und 0,5 bis 8 % NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

In US 5,076,851 ist ein gipssteinloser Portlandmischzement beschrieben, der 60 bis 96,7 % von gemahlenem Portlandzementklinker mit der Messoberfläche 350 bis 550 m<sup>2</sup>/kg und 3 bis 40 % von gemahlenem latent hydraulischen Stoff, wie zum Beispiel Hochofenschlacke, Flugasche, usw. ist, enthält. Der Bindestoff enthält ferner 0,1 bis 3 % Betonverflüssiger und 0,5 bis 6 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH oder NaHCO<sub>3</sub>.

In US 5,084,102 ist ein Zement beschrieben, der 20 bis 60 % von gemahlener Hochofenschlacke mit der Messoberfläche 500 bis 650 m<sup>2</sup>/kg und 40 bis 80 % Kraftwerkflugasche und ferner 2 % von gemahlenem Portlandzementklinker (bezogen auf das Gemisch von Schlacke und Flugasche) und ferner 2 bis 12 % Natriumsilikat mit dem Verhältnis SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O =1 bis 2 enthält.

In US 5,601,643 ist ein Zement auf der Basis von Kraftwerkflugasche beschrieben. Dieser Bindestoff ist geeignet zur Vorbereitung von Breien, Mörtel und Betonen und er besteht aus Flugasche und 2 bis 20 % vom alkalischen Silikat (berechnet wie Na<sub>2</sub>O) mit dem Verhältnis SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O =0,2-0,75. Der Bindestoff erreicht hohe Festigkeiten, insbesondere nach der Behandlung bei den Temperaturen von 40 bis 90 °C.

In US 5,482,549 ist ein Zement beschrieben, der aus gemahlener Hochofenschlacke mit der Messoberfläche 500 bis 700 m<sup>2</sup>/kg und gemahlener Kraftwerkflugasche mit der Messoberfläche 500 bis 750 m<sup>2</sup>/kg im Verhältnis 20:80 bis 70:30 Gewichtsteile besteht, und der ferner mindestens 2 % von gemahlenem Portlandzementklinker und 2 bis 12 % Natriumsilikat enthält.

In DE 3,934,085 ist ein Bindestoff zur Immobilisierung von Schwermetallabfällen beschrieben, der aus latent hydraulischen Stoffen (Schlacke, Flugasche, usw.) mit der Teilchengröße kleiner als  $100\text{ }\mu\text{m}$ , aus alkalischem Betonverflüssiger auf der Basis von  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  
5  $\text{Mg(OH)}_2$ , und  $\text{CaSO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$  besteht.

In EP 593130 ist ein Immobilisationsverfahren von Schwermetallabfällen unter Verwendung vom Bindestoff bestehend aus Flugasche, Lösung von alkalischem Aktivator, deren pH größer als 13 ist, eventuell enthaltend Schlacke, Silikatflugstaub oder weitere Puzzolane, beschrieben.

10 In EP 927708 ist ein hydraulischer Bindestoff bestehend aus latent hydraulischem Stoff, wie zum Beispiel Flugasche, gemahlene Schlacke, aus alkalischem Aktivator, wie zum Beispiel Metallhydroxide alkalischer Erden, Portlandzement- oder Aluminatzementklinker und Schwefelabscheidungsprodukte von Verbrennungsgasen ( $\text{CaSO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$ )  
15 beschrieben.

In WO 00/00447 ist ein Tonerdesilikatbindestoff beschrieben, der aus Tonerdesilikate (Hochofenschlacke, Ton, Klinker, Flugasche) mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalt von mehr als 5 %, Flugstaub vom Zementdrehofen, von alkalischem Aktivator in der Form von alkalischem Hydroxid und  $\text{CaSO}_4$  besteht. In dem Bindestoff ist  
20 jeweils mehr als 34 % Schlacke, mehr als 5 % Flugasche, 3 bis 10 % von alkalischem Aktivator und mehr als 5%  $\text{CaSO}_4$  anwesend.

In CZ 289,735 ist ein alkalisch aktivierter Bindestoff auf der Basis von hydraulisch aktiven Stoffen beschrieben, der zur Produktion von Breien, Mörtel und Betonen bestimmt ist, die bei den Temperaturen von 15 bis  $95\text{ }^\circ\text{C}$  erhärten.  
25 Er besteht aus 35 bis 93 Gewichtsprozent Kraftwerkflugasche mit Messoberfläche  $100\text{ bis }600\text{ m}^2/\text{kg}$ , 2 bis 40 Gewichtsprozent von einem anderen, hydraulisch aktiven Stoff, 5 bis 15 Gewichtsprozent von alkalischem Aktivator, wie zum Beispiel Gemisch vom Natrium- oder Kalziumwasserglas und  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  ist, ausgedrückt als Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ , wobei ein  
30 anderer, hydraulisch aktiver Stoff gemahlene granulöse Hochofenschlacke mit der Messoberfläche  $200\text{ bis }600\text{ m}^2/\text{kg}$ , und / oder gemahlener Portlandzementklinker mit der Messoberfläche  $200\text{ bis }600\text{ m}^2/\text{kg}$ , und / oder

Natur- und / oder Kunstpuzzolan und / oder wärmeaktivierter Naturton ist, und das Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  in dem alkalischen Aktivator 0,4 bis 1,0 beträgt.

Bei der alkalischen Flugaschenaktivierung entstehen Stoffe mit Festigkeiten, welche die Festigkeiten von standarden Portlandzementen überschreiten. Alkalische Flugaschenaktivierung in der Wassenumgebung bei pH >12, bei der zum Materialerhärten kommt, unterscheidet sich von den Hydratationsvorgängen von anorganischen Bindestoffen, zum Beispiel vom Portlandzement. Alkalische Flugaschenaktivierung (mit Übergewicht von  $\text{SiO}_2$  Gehalt) ist ein Prozess, bei dem Durchdringung von Al Atomen (und wahrscheinlich auch Ca, Mg) in die ursprüngliche Silikatgitter der Flugasche erfolgt. So entsteht ein 2D-3D anorganisches hydratisiertes Polymer (Geopolymer) mit allgemeiner Formel  $M_n[-(\text{Si}-\text{O})_z-\text{Al}-\text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ . Hydratationsprodukte von alkalisch aktivierten Flugaschen weisen einen amorphen Charakter mit kristallinen Minoritätsphasen mit Übergewicht von  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  Anordnung auf. Die Eigenschaften von alkalisch aktivierten Flugaschen hängen von der Vorbereitungsweise, insbesondere von der Konzentration von alkalischem Aktivator und den Feuchtigkeitsbedingungen ab. Optimale Ergebnisse wurden bei der Erwärmung auf 60 bis 90 °C in offener Atmosphäre („trockene Bedingungen“) erreicht. Bei der Anwesenheit von Hochofenschlacke in den Gemischen von alkalisch aktivierten Flugaschen kommt es zu bedeutender Festigkeitserhöhung (über 150 MPa im Druck) unter optimalen „hydrothermalen“ Bedingungen bei den Temperaturen von 60 bis 90 °C. Unter diesen Bedingungen entsteht neben der geopolymeren Phase auch die C-S-H-Phase. Die alkalisch aktivierten Bindestoffe ermöglichen die Ausnützung von anorganischen Abfallmaterialien. Die Materialien auf der Basis von AA-Flugaschen können als „chemically bonded ceramics“ oder Geopolymere oder als hydratisiertes Tieftemperatur-Tonerdesilikatglas charakterisiert werden.

Eine ganze Reihe von Autoren (zum Beispiel Davidovits J.: „Properties of geopolymer cements“, Proc. 1<sup>st</sup> Intern.Conf. „Alkaline cements and concretes“, vol.1., S.131-150, VIPOL Stock Comp. Kiev 1994, Davidovits J.: „Geopolymers - inorganic polymeric new materials“, J. Therm. Anal. 37, S. 1633-1656, 1991, Davidovits J.: „Chemistry of geopolymeric systems, terminology“, Proc. Geopolymer Inter.Conf. (1999), Van Jaarsveld J.G.S, Van Deventer J.S.J.,

Lorenzen L.: The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic materials", Part I., Miner. Eng. **10**, 659-669 (1997), , Part II ,**12**, 75-91(1999)) setzt voraus, dass der wichtigste Faktor bei der alkalischen Aktivierung von latent hydraulischen Stoffen das Verhältnis Si/Al, bzw. die Alkalienkonzentration  
5 oder das Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ist.

#### Erfindungsgrundlage:

Unsere Forschung hat jedoch gezeigt, dass, neben den erwähnten  
10 Faktoren, auch die Durchdringung von Ca Atomen neben der Durchdringung von Al Atomen in die  $\text{SiO}_4$  Gitter in der Flugasche eine wichtige Rolle spielt.  
Der geopolymere Bindestoff auf Flugaschenbasis, der zur Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder zur Abfallfixation bestimmt ist, und der 70 bis 90 Gewichtsprozent von Kraftwerkflugasche mit Messoberfläche von 150 bis  
15 600  $\text{m}^2/\text{kg}$  und 5 bis 15 Gewichtsprozent von alkalischem Aktivator enthält, wobei der Aktivator aus Gemisch vom alkalischen Hydroxid und alkalischen Silikat, zum Beispiel Wasserglas, besteht, wann dieser Aktivator 5 bis 15 Gewichtsprozent  $\text{Me}_2\text{O}$  enthält und ein Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  im Bereich von 0,6 bis 1,5 aufweist, wo Me Na oder K ist, besteht nach der Erfindung  
20 darin, dass er 1 bis 15 % kalkhaltiger Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gemahlenen Kalkstein, gemahlenen Gipsstein, gemahlenen Dolomitmalkstein, Abfallgipsstein aus chemischen Produktionen, Abfallgipsstein aus Schwefelabscheidungsverfahren, wiederaufbereitetes Zementmaterial aus Beton enthält.  
25 Die kalkhaltige Verbindung mit Vorteil weist die Teilchengröße 1 bis 200  $\mu\text{m}$  auf.  
Es ist günstig, wenn die Flugasche mehr als 3 Gewichtsprozent CaO enthält, mit Vorteil mehr als 8 Gewichtsprozent CaO. Ein Gemisch von geringkalkhaltiger Flugasche mit CaO Gehalt niedriger als 3 Gewichtsprozent  
30 und hochkalkhaltiger Flugasche mit CaO Gehalt größer als 3 Gewichtsprozent kann verwendet werden.

Bei der Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder Abfallfixation wird der geopolymeren Bindestoff so verwendet, dass das Verhältnis vom Anmachwasser / (Flugasche + kalkhaltige Verbindung) 0,25 bis 0,4 beträgt.

Bei der Verarbeitung vom geopolymeren Bindestoff ist, nach der Erfindung, geeigneter Füllstoff in die Breien, Mörtel und Betonen oder Abfallfixation gebrochener Kalkstein oder Dolomitmalkstein in den Fraktionen von 0,1 bis 32 mm.

Der Füllstoff für die Betonvorbereitung mit Verwendung vom geopolymeren Bindestoff sind nach der Erfindung mit Vorteil Fe-Oxide, Baryt oder anderes Material zur Abschirmung von radioaktiver Strahlung und / oder anorganische und organische Materialien mit Gehalt von Schwermetallen, wie zum Beispiel Zn, Ba, Cd, Cu, Zr, Pb, Ni, U, oder Stoffe aus Mineralaufbereitung und Förderfähigkeit, Laugebeiprodukte.

Bei der Produktion vom Betonen oder Abfallfixation wird das hergestellte Gemisch vom geopolymeren Bindestoff, Anmachwasser und eventuell Füllstoff in die Formen gegeben und es wird bei den Temperaturen von 20 bis 95 °C erhärten gelassen.

Beim Eintritt von Al Atomen in die  $\text{SiO}_4$  Gitter in der Flugasche kommt es zur Entstehung von negativer Ladung auf dem O Atom, die durch  $\text{Na}^+$  Ion kompensiert wird. Bei der Anwesenheit von Stoffen mit Ca Gehalt erfolgt auch die Durchdringung von Ca Atomen in die  $\text{SiO}_4$  Gitter. In diesem Falle wird die angeführte negative Ladung auf den O Atomen durch den  $\text{Ca}^{2+}$  Ion kompensiert, es kommt jedoch zu einer Verbindung mit Ionenbindung in der Struktur. Dadurch kommt es zur höherer Verbindung in der  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  Struktur, und somit auch zur Entstehung vom Material mit höheren Festigkeiten. Die Festigkeitserhöhung vom Geopolymer auf der Flugaschenbasis wird durch den Zusatz auf der Basis von kalkhaltigen Stoffen, wie  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Gipsstein, Dolomitmalkstein, Abfallgipsstein aus chemischen Produktionen, Abfallgipsstein aus Schwefelabscheidungsverfahren, wiederaufbereitetes Zementmaterial aus Betonen ist, erreicht. Positiv macht sich ebenfalls die Erhöhung vom CaO Gehalt in der Flugasche bemerkbar. Die Festigkeitserhöhung ist möglich bei gleichzeitiger Senkung vom gesamten Alkaliengehalt und bei der Senkung von

NaOH Gehalt im alkalischen Aktivator, im Gegensatz zu bekannten Vorbereitungsweisen dieser Stoffe. Die Senkung vom Alkaliengehalt und insbesondere die Senkung von zusätzlicher NaOH Zugabe zur Ms Aufbereitung ist bedeutend aus der Sicht der Manipulation mit diesem Bindestoff.

5        Der Bindestoff bestehend aus der Flugasche, aus alkalischem Aktivator (Gemisch vom alkalischen Hydroxid und Silikat) und kalkhaltigem Stoff erstarrt bei den Temperaturen von 25 bis 95 °C, wann sich die optimalen Bedingungen bei kurzfristiger Wärmebehandlung bei den Temperaturen 50 bis 80 °C in offener Atmosphäre befinden.

10       Der angeführte Bindestoff ist geeignet zur Vorbereitung von Breien, Mörtel und Betonen und zur Fixation von anorganischen und sonstigen Abfällen. Als Bindestoffbestandteil kann Abfall- $\text{CaSO}_4$  aus chemischen und schwefelabscheidenden Verfahren und ferner dann wiederaufbereitetes Zementmaterial aus Beton (feine Fraktionen nach der Zerkleinerung vom  
15       verwendeten Beton) verwendet werden.

Als Zuschlagstoff für diese Bindestoffart kann üblicher Zuschlagstoff für die Produktion von Mörtel und Betonen, mit Vorteil zerkleinerter Kalkstein oder Dolomitkalkstein, verwendet werden.

20       Der geopolymere Bindestoff ist auch zur Vorbereitung von Materialien zur Abschirmung von radioaktiver Strahlung verwendbar, zum Beispiel zur Vorbereitung von Schwerstbetonen oder von Stoffen, die in höchst möglicher Menge Abschirmstoffe wie Fe-Oxyde, Baryt, usw. enthalten.

25       Der geopolymere Bindestoff kann zur Fixation von sowohl anorganischen, als auch organischen Abfällen, Abfallstoffen, die Schwermetalle wie z. B. Zn, Ba, Cd, Cu, Zr, Pb, Ni, U enthalten (Stoffe aus Mineralaufbereitung und Fördertätigkeit, Laugebeiprodukte), eventuell zur Fixation von radioaktiven Abfällen, verwendet werden.

Diese Stoffe sind dann als Füllstoff im Gemisch mit geopolymere Bindestoff für die Vorbereitung von Mörtel und Betonen, anstelle des klassischen  
30       Zuschlagstoffes, verwendbar.

Der geopolymere Bindestoff stellt, nach der Erfindung, einen neuen Typ vom anorganischen Bindestoff dar, welcher die Verarbeitung vom anorganischen Abfall – der Flugasche – als Grundrohstoff ermöglicht. Die



Flugasche wird bisher als Bestandteil von Portlandzementen oder als Bestandteil von Betongemischen verwendet. Ein bedeutender Teil von Abfallflugaschen wird gelagert oder mit Abfallgipsstein vermischt und z. B. in den ausgebeuteten Räumlichkeiten deponiert. Die Vermengung von Flugasche mit Abfallgipsstein (z. B. aus Schwefelabscheidungsverfahren) ist prinzipiell unwirtschaftlich, denn der Abfallgipsstein (aus Schwefelabscheidungsverfahren mit Kalksteinmethode) enthält Ca, das aus einem nicht erneuerbaren Rohstoff kommt, der Kalkstein ist. Die Lagerung von Abfallflugaschen stellt ein ökologisches Problem dar, denn es gibt eine eventuelle Möglichkeit von Schwermetallablaugen aus Abfallflugaschen. Die Flugaschenlagerung als Abfall ist ferner energetisch unwirtschaftlich, denn in der Flugasche ist ein Teil der Wärmeenergie „versteckt“, die bei der Kohleverbrennung in den Kraftwerken entstanden ist.

Der geopolymere Bindestoff stellt, nach der Erfindung, eine Ausnutzungsmöglichkeit vom Gemisch der Flugasche und Abfallgipsstein dar, und zwar auf einer wesentlich höheren Ebene als Deponierung von diesem Gemisch auf den Deponien.

Der geopolymere Bindestoff erfordert kein energetisch anspruchsvolles Produktionsverfahren im Vergleich zu anderen anorganischen Bindestoffen, insbesondere zum Portlandzement. Die Produktion vom Portlandzement umfasst ein energetisch anspruchsvolles Verfahren der Rohstoffvorbereitung (Förderung, Zerkleinerung, Mahlung und Mischung von einigen Rohstoffkomponenten) und folgenden Ausbrand auf die Temperaturen von 1450 °C. Einen Bestandteil der Zementproduktion stellt ferner die energetisch anspruchsvolle Mahlung vom Klinker dar. Diese energetisch und rohstoffanspruchsvolle Verfahren fallen bei der Produktion vom geopolymere Bindestoff nach der Erfindung weg, denn es ist prinzipiell nicht nötig, den Grundrohstoff – die Kraftwerkabfallflugasche – zu mahlen oder zu sortieren (obwohl es zur Optimierung der Eigenschaften vom Bindestoff möglich ist) und kein energetisch anspruchsvolles Wärmeverfahren, wie Ausbrand, ist erforderlich. Zur Optimierung der Eigenschaften vom Bindestoff genügt nach der Erfindung eine kurzfristige Erwärmung auf die Temperaturen von 60 bis 90

°C, oder in manchen Fällen ist diese Erwärmung sogar überhaupt nicht erforderlich.

Der geopolymere Bindestoff ist, nach der Erfindung, ein neuer Typ vom anorganischen Bindestoff, bei dessen Produktion prinzipiell zu keinen CO<sub>2</sub> Emissionen kommt, denn, im Gegensatz zur Produktion vom Portlandzement oder Gips, ist es nicht nötig, Kalkstein (als Bestandteil vom Rohstoffgemisch) zu brennen. Dieser Bindestoff stellt eine Möglichkeitsperspektive zur Senkung der Emmissionen von „Treibhausgasen“ dar, deren Hauptproduzenten, neben der Hütten- und Kraftwerkindustrie, gerade die Zementfabriken und Kalkbrennereien sind.

Einen weiteren ökologischen Gesichtspunkt vom geopolymeren Bindestoff stellt, nach der Erfindung, die Fixationsmöglichkeit von Abfallstoffen und Stoffen, die Schwermetalle enthalten, dar.

## 15 Beispiele der Ausführung

### Beispiel 1.

Für die Vorbereitung von Breien, Mörtel und Betonen aus geopolymerem Bindestoff wurde die Kraftwerkflugasche mit der Zusammensetzung in Gewichtsprozent wie folgt verwendet:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Verbr. Stoffe
53,79	32,97	5,51	11,84	0,92	0,46	1,76	0,37	2,1	0,15	0,74

Der Ausdruck „Verbr. Stoffe“ bedeutet verbrennbare Stoffe.

Der alkalische Aktivator wurde aus Wasserglas mit der Zusammensetzung 25,98 Gewichtsprozent von SiO<sub>2</sub>, 15,49 Gewichtsprozent von Na<sub>2</sub>O und 58,53 Gewichtsprozent von H<sub>2</sub>O vorbereitet. Der Na<sub>2</sub>O Gehalt (bezogen auf das Flugaschengewicht, bzw. auf das Gewicht von Flugasche + kalkhaltigem Stoff), das Modul vom alkalischen Aktivator  $M_s = \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  wurde durch Zugabe von NaOH aufbereitet. Der Wasserkoeffizient vom Gemisch  $w = \text{H}_2\text{O Gewicht} / (\text{Gewicht von Flugasche} + \text{kalkhaltigem Stoff})$  wurde durch die Zugabe entsprechender Wassermenge in den alkalischen Aktivator aufbereitet. Der, im

Wasser gelöste, alkalische Aktivator wurde mit Flugasche und mit eventuellem Füllstoff gemischt. Das Gemisch wurde in die Formen gegeben und den Temperaturbedingungen im Bereich von 20 bis 95 °C nach den Angaben in nachstehenden Tabellen ausgesetzt. Nach 2 und 28 Tagen nach der Vorbereitung wurde die Festigkeit dieser Stoffe überprüft.

#### Beispiel 2.

Aus der Flugasche gemäß Beispiel 1 wurde ein Brei (ohne Zusatz von Füllstoffen)  $w=0,26$  mit guter Verarbeitbarkeit vorbereitet. Der alkalische Aktivator hatte  $M_s = 0,8$  und das  $\text{Na}_2\text{O}$  Gehalt war 8 Gewichtsprozent. Zur Flugasche wurden 4 Gewichtsprozent vom gemahlene Kalkstein zugefügt. Der Brei hat den Erstarrungsbeginn nach 2 Stunden aufgewiesen.

#### Beispiel 3.

Aus der Flugasche gemäß Beispiel 1 wurde Mörtel vorbereitet, wo Sand mit der Fraktion 0-2 mm als Füllstoff verwendet wurde. Zur Flugasche wurde ein kalkhaltiger Stoff zugefügt, den gemahlener Kalkstein mit der Teilchengröße bis 80 mm, gemahlener Dolomitmalkstein mit der Teilchengröße bis 150  $\mu\text{m}$  und Abfallgipsstein mit der Teilchengröße bis 30  $\mu\text{m}$  dargestellt hat. Der Kalkstein hat mehr als 95 Gewichtsprozent von  $\text{CaCO}_3$  enthalten, der Dolomitmalkstein hat mehr als 90 Gewichtsprozent von  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  enthalten, der Gipsstein A hat mehr als 97 Gewichtsprozent von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  enthalten, der Gipsstein B hat mehr als 93 Gewichtsprozent von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  enthalten. Die Gemische ohne Zusatz vom kalkhaltigen Stoff entsprechen den bekannten Verfahren, z. B. gemäß US 5,601,643 und CZ 289,735.

$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$M_s$	w	Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung	Flugasche: Sand	Flugaschenzusatz	Festigkeit 2 Tage (MPa)	Festigkeit 28 Tage (MPa)
7,75	1,06	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Kalkstein	55,2	57,7
7,75	1,06	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	Ohne Zusatz	32,0	43,9
7,19	1,43	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Kalkstein	30,2	45,8
7,19	1,43	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	Ohne Zusatz	26,2	30,1
8,31	0,74	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	Ohne Zusatz	38	53,9
5,43	1	0,32	12 Std., 70 °C	1:2	10% Kalkstein	22,5	28,5

5,43	1	0,32	12 Std., 70 °C	1:2	Ohne Zusatz	12,8	14,2
7	1	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Kalkstein	15,5	19,6
13,5	0,7	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	Ohne Zusatz	43,2	46,2
13	1	0,32	5 Std., 90 °C	1:1.5	10% Kalkstein	38	40,2
10	1,06	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Dolomitmalkstein	42,9	48,9
10	1,1	0,35	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Gipsstein A	20,7	24,5
10	1,1	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	5% Gipsstein B	37,8	42,3
10	1,1	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% Gipsstein B	24,7	25,8

## Beispiel 4.

Aus der Flugasche gemäß Beispiel 1 wurde Mörtel vorbereitet, wo Sand mit der Fraktion 0-2 mm als Füllstoff verwendet wurde. Zur Flugasche wurde ein wiederaufbereitetes Zementmaterial zugefügt, welches die Fraktion 0-0,5 mm aus zerkleinertem Zementbeton, bzw. aus zerkleinertem Porenbeton dargestellt hat.

5

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung	Flugasche: Sand	Flugaschenzusatz	Festigkeit 2 Tage (MPa)	Festigkeit 28 Tage (MPa)
10	0,95	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% wiederaufbereitetes Zementmaterial aus zerkleinertem Beton	47,0	56,9
10	0,95	0,32	12 Std., 70 °C	1:1.5	10% wiederaufbereitetes Zementmaterial aus zerkleinertem Porenbeton	34	46,1

## Beispiel 5.

Mörtel mit 10 Gewichtsprozent vom Gipsstein B gemäß Beispiel 4 hat den Erstarrungsbeginn nach 1,5 Stunden bei 20 °C aufgewiesen.

## Beispiel 6.

- 5 Aus der Flugasche gemäß Beispiel 1 wurde Beton vorbereitet, wo als Zuschlagstoff Kalksteinsplitt 0-4 mm verwendet wurde. Der Erstarrungsbeginn von diesem Beton bei 20 °C war mehr als 24 Stunden. Zum Vergleich wurde Beton aus Standardzuschlagstoff mit der Fraktion 0-4 mm vorbereitet. Das Verhältnis von Flugasche zum Füllstoff war 1:1.5.

10

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung	Füllstoff	Festigkeit 2 Tage (MPa)
10	0,8	0,32	12 Std., 70 °C	Kalksteinsplitt	45,1
10	0,8	0,32	12 Std., 70 °C	Standardzuschlagstoff für die Betonproduktion	30,0

## Beispiel 7.

Zur Vorbereitung vom Brei  $w = 0,30$  wurde Flugasche mit folgender Zusammensetzung verwendet:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Verbr. Stoffe
48,8	25,3	14,5	4,2	1,58	1,64	0,76	0,96	1,15	0,23	0,60

15

Die Eigenschaften vom Geopolymer sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Zeit und Temperatur der Wärmebehandlung	Festigkeit 2 Tage (MPa)	Festigkeit 28 Tage (MPa)
12	0,8	0,25	24 Std., 60 °C	50,2	58,7

## Beispiel 8.

- 20 Zur Vorbereitung vom Mörtel wurde ein Gemisch von der Flugasche gemäß Beispiel 1 und der Flugasche A verwendet, deren Zusammensetzung in nachstehender Tabelle angegeben ist:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Verbr. Stoffe
51,82	28,3	4,1	8,2	2,0	0,46	1,76	0,37	2,1	0,15	0,74

Die Eigenschaften vom Mörtel sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Zeit und Temperatur der Wärmebehandlu ng	Flugasche: Sand	Flugaschentyp	Festigkei t 2 Tage (MPa)	Festigkei t 28 Tage (MPa)
10	0,8	0,32	12 Std., 70 °C	1:1,5	Flugasche gemäß Beispiel 1	55,2	57,7
10	0,8	0,32	12 Std., 70 °C	1:1,5	Flugasche gemäß Beispiel 1+ Flugasche A im Verhältnis 1:1	60,1	63,5

Beispiel 9.

5 Zur Vorbereitung vom Gemisch wurde Flugasche mit folgender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Verbr. Stoffe
48,8	25,3	14,5	4,2	1,58	1,64	0,76	0,96	1,15	0,23	0,60

und Staubabfälle verwendet.

Zusammensetzung vom Staubabfall A :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15,11	3,18	55,07	11,80	9,86	1,14	0,12	0,22	0,09	0,19	0,25

Zusammensetzung vom Staubabfall B:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	PbO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6,23	1,25	34,11	4,2	6,10	35,2	8,90	0,22	0,09	0,19	3,51

Eigenschaften von Gemischen sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Dauer und Temperatur der Wärmebehandlu ng	Füllstoff	Staubabfallgeh alt	Festigkei t 2 Tage (MPa)	Festigkei t 28 Tage (MPa)
10	0,8	0,30	8 Std., 60 °C	5% Kalksteinsplitt	20% Abfall A	12,6	21,9
10	0,8	0,30	24 Std., 80 °C	5% Kalksteinsplitt	30% Abfall A	30,8	33,2

10	0,8	0,30	24 Std., 80°C	5% Kalksteinsplitt	30% Abfall B	15,2	28,1
----	-----	------	---------------	-----------------------	--------------	------	------

**Beispiel 10.**

Aus der Flugasche gemäß Beispiel 1 wurden Gemische zur Abschirmung von radioaktiver Strahlung gefertigt.

Na <sub>2</sub> O (%)	Ms	w	Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung	Füllstoff	Gehalt vom Abschirmungsbestandteil	Festigkeit t 2 Tage (MPa)	Festigkeit t 28 Tage (MPa)
10	0,9	0,32	12 Std., 70 °C	5% Kalksteinsplitt	35% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	25,8
10	0,9	0,32	12 Std., 70 °C	5% Kalksteinsplitt	20% Baryt	12,8	18,5

5

**Industrielle Ausnutzung**

Die Erfindung ist im Bauwesen verwendbar.

10

## Patentansprüche

1. Ein geopolymerer Bindestoff auf Flugaschenbasis, der zur Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder zur Abfallfixation bestimmt ist,  
und der 70 bis 94 Gewichtsprozent von Kraftwerkflugasche mit Messoberfläche  
5 von 150-600 m<sup>2</sup>/kg und 5 bis 15 Gewichtsprozent vom alkalischen Aktivator  
enthält, wobei der Aktivator aus Gemisch vom alkalischen Hydroxid und  
alkalischen Silikat, zum Beispiel Wasserglas, besteht, wann dieser Aktivator 5  
bis 15 Gewichtsprozent Me<sub>2</sub>O enthält und ein Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>O im  
Bereich von 0,6 bis 1,5 aufweist, wo Me Na oder K ist,  
10 gekennzeichnet dadurch, dass  
er 1 bis 15 Gewichtsprozent von kalkhaltiger Verbindung, wie zum Beispiel  
CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, gemahlenen Kalkstein,  
gemahlenen Gipsstein, gemahlenen Dolomitmalkstein, Abfallgipsstein aus  
chemischen Produktionen, Abfallgipsstein aus Schwefelabscheidungsverfahren,  
15 wiederaufbereitetes Zementmaterial aus Beton enthält.
2. Der geopolymerer Bindestoff gekennzeichnet nach Anspruch 1 dadurch, dass  
die Teilchengröße von kalkhaltiger Verbindung 1 bis 200 µm ist.
- 20 3. Der geopolymerer Bindestoff gekennzeichnet nach Anspruch 1 dadurch, dass  
die Flugasche mehr als 3 Gewichtsprozent von CaO, vorteilhaft mehr als 8  
Gewichtsprozent von CaO enthält.
4. Der geopolymerer Bindestoff gekennzeichnet nach Anspruch 1 dadurch, dass  
25 die Flugasche aus einem Gemisch von geringkalkhaltiger Flugasche mit CaO  
Gehalt niedriger als 3 Gewichtsprozent und hochkalkhaltiger Flugasche mit  
CaO Gehalt größer als 3 Gewichtsprozent besteht.
5. Die Verwendungsweise vom geopolymeren Bindestoff gekennzeichnet  
30 gemäß Anspruch 1 dadurch, dass bei der Produktion von Breien, Mörtel und  
Betonen oder Abfallfixationen das Verhältnis vom Anmachwasser zum  
Flugaschengemisch und kalkhaltiger Verbindung 0,25 bis 0,4 ist.



6. Die Verwendungsweise gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, dass bei der Produktion von Breien, Mörtel und Betonen oder Abfallfixationen zerkleinerter Kalkstein oder Dolomitkalkstein in Fraktionen von 0,1 bis 32 mm als Füllstoff verwendet wird.

5

7. Die Verwendungsweise gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, dass der Füllstoff für die Betonvorbereitung Fe-Oxyde, Baryt oder ein anderes Material zur Abschirmung von radioaktiver Strahlung ist.

10 8. Die Verwendungsweise gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, dass der Füllstoff für die Betonvorbereitung anorganische und organische Materialien sind, welche die ausgewählten Schwermetalle aus der Gruppe bestehend aus Zn, Ba, Cd, Cu, Zr, Pb, Ni, U, oder Stoffe aus Mineralaufbereitung und Fördertätigkeit, Laugebeiprodukte enthalten.

15

9. Die Verwendungsweise gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, dass das hergestellte Gemisch vom Bindestoff, Anmachwasser und eventuell Füllstoff in die Formen gegeben wird und bei den Temperaturen von 20 bis 95 °C erhärten lässt.

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CZ 03/00020

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C04B28/02 C04B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 569 153 A (YOUNG ROBERT D ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) column 1, line 8 -column 3, line 65 example 1	1,5,6,8, 9
Y	--- CZ 289 735 B (VSCHT ;CVUT V PRAZE (CZ)) 13 March 2002 (2002-03-13) cited in the application the whole document	1,5,6,8, 9
Y	--- US 5 084 102 A (BROUNS SERATIUS J P ET AL) 28 January 1992 (1992-01-28) cited in the application abstract column 1, line 6 -column 4, line 44 --- -/--	1,5,6,8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2003

Date of mailing of the international search report

10/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CZ 03/00020

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 34 085 A (SALZBURGER STADTWERKE AG) 19 April 1990 (1990-04-19) cited in the application column 1, line 5 -column 2, line 66 example 1 ---	1,5,8
A	US 5 601 643 A (LARRALDE JESUS ET AL) 11 February 1997 (1997-02-11) cited in the application abstract column 1, line 62 -column 2, line 21 column 4, line 15-38 ---	1,5,9
A	EP 0 004 846 A (CROSBY & CO LTD) 31 October 1979 (1979-10-31) page 1, line 4 -page 7, line 23 ---	1,2,5
A	DE 296 16 052 U (KRAFFT ALFRED PETER) 2 January 1997 (1997-01-02) page 5, line 26 -page 6, line 24 page 11, line 27 -page 21, line 14 ---	1,5
A	GB 2 041 908 A (TARMAC BUILDING PRODUCTS LTD) 17 September 1980 (1980-09-17) page 1, line 42-93 example 1 ---	
A	EP 0 332 388 A (MARLEY TILE AG ;MARLEY UK LTD (GB)) 13 September 1989 (1989-09-13) page 2, line 23 -page 3, line 27 example 1 ---	
A	US 4 762 623 A (KAPLAND MITCHELL A) 9 August 1988 (1988-08-09) abstract column 3, line 19-68 example 2 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CZ 03/00020

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5569153	A	29-10-1996	NONE	
CZ 289735	B	11-07-2001	CZ 9803867 A3	11-07-2001
US 5084102	A	28-01-1992	CA 2006579 A1	23-06-1990
			DE 68903482 D1	17-12-1992
			DE 68903482 T2	01-04-1993
			EP 0375081 A1	27-06-1990
DE 3934085	A	19-04-1990	DE 3934085 A1	19-04-1990
			AT 396558 B	25-10-1993
			AT 237489 A	15-02-1993
			CH 678018 A5	31-07-1991
			FR 2638109 A1	27-04-1990
			GB 2224024 A ,B	25-04-1990
US 5601643	A	11-02-1997	AU 4922696 A	04-09-1996
			CA 2243977 A1	22-08-1996
			CZ 9802488 A3	17-02-1999
			EP 0809613 A1	03-12-1997
			WO 9625369 A1	22-08-1996
EP 0004846	A	31-10-1979	GB 1583308 A	21-01-1981
			EP 0004846 A1	31-10-1979
DE 29616052	U	02-01-1997	DE 19600977 A1	17-07-1997
			DE 29616052 U1	02-01-1997
			AT 194000 T	15-07-2000
			AU 2149097 A	01-08-1997
			WO 9725291 A2	17-07-1997
			DE 19780011 D2	28-01-1999
			DE 59701911 D1	27-07-2000
			EP 0873283 A2	28-10-1998
			JP 2000502984 T	14-03-2000
GB 2041908	A	17-09-1980	NONE	
EP 0332388	A	13-09-1989	AT 79850 T	15-09-1992
			AU 3342789 A	05-10-1989
			DE 68902554 D1	01-10-1992
			DE 68902554 T2	08-04-1993
			DK 213390 A	06-09-1990
			EP 0332388 A1	13-09-1989
			ES 2036028 T3	01-05-1993
			WO 8908627 A1	21-09-1989
			GR 3006369 T3	21-06-1993
			JP 4507393 T	24-12-1992
			PT 89921 A ,B	10-11-1989
			US 5147459 A	15-09-1992
			ZA 8901728 A	29-11-1989
US 4762623	A	09-08-1988	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CZ 03/00020

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B28/02 C04B7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 569 153 A (YOUNG ROBERT D ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Spalte 1, Zeile 8 -Spalte 3, Zeile 65 Beispiel 1 ---	1,5,6,8, 9
Y	CZ 289 735 B (VSCHT ;CVUT V PRAZE (CZ)) 13. März 2002 (2002-03-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,5,6,8, 9
Y	US 5 084 102 A (BROUNS SERATIUS J P ET AL) 28. Januar 1992 (1992-01-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 6 -Spalte 4, Zeile 44 --- -/--	1,5,6,8, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 34 085 A (SALZBURGER STADTWERKE AG) 19. April 1990 (1990-04-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 2, Zeile 66 Beispiel 1 ----	1,5,8
A	US 5 601 643 A (LARRALDE JESUS ET AL) 11. Februar 1997 (1997-02-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 62 -Spalte 2, Zeile 21 Spalte 4, Zeile 15-38 ----	1,5,9
A	EP 0 004 846 A (CROSBY & CO LTD) 31. Oktober 1979 (1979-10-31) Seite 1, Zeile 4 -Seite 7, Zeile 23 ----	1,2,5
A	DE 296 16 052 U (KRAFFT ALFRED PETER) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Seite 5, Zeile 26 -Seite 6, Zeile 24 Seite 11, Zeile 27 -Seite 21, Zeile 14 ----	1,5
A	GB 2 041 908 A (TARMAC BUILDING PRODUCTS LTD) 17. September 1980 (1980-09-17) Seite 1, Zeile 42-93 Beispiel 1 ----	
A	EP 0 332 388 A (MARLEY TILE AG ;MARLEY UK LTD (GB)) 13. September 1989 (1989-09-13) Seite 2, Zeile 23 -Seite 3, Zeile 27 Beispiel 1 ----	
A	US 4 762 623 A (KAPLAND MITCHELL A) 9. August 1988 (1988-08-09) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 19-68 Beispiel 2 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CZ 03/00020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5569153	A	29-10-1996	KEINE
CZ 289735	B	11-07-2001	CZ 9803867 A3 11-07-2001
US 5084102	A	28-01-1992	CA 2006579 A1 23-06-1990 DE 68903482 D1 17-12-1992 DE 68903482 T2 01-04-1993 EP 0375081 A1 27-06-1990
DE 3934085	A	19-04-1990	DE 3934085 A1 19-04-1990 AT 396558 B 25-10-1993 AT 237489 A 15-02-1993 CH 678018 A5 31-07-1991 FR 2638109 A1 27-04-1990 GB 2224024 A , B 25-04-1990
US 5601643	A	11-02-1997	AU 4922696 A 04-09-1996 CA 2243977 A1 22-08-1996 CZ 9802488 A3 17-02-1999 EP 0809613 A1 03-12-1997 WO 9625369 A1 22-08-1996
EP 0004846	A	31-10-1979	GB 1583308 A 21-01-1981 EP 0004846 A1 31-10-1979
DE 29616052	U	02-01-1997	DE 19600977 A1 17-07-1997 DE 29616052 U1 02-01-1997 AT 194000 T 15-07-2000 AU 2149097 A 01-08-1997 WO 9725291 A2 17-07-1997 DE 19780011 D2 28-01-1999 DE 59701911 D1 27-07-2000 EP 0873283 A2 28-10-1998 JP 2000502984 T 14-03-2000
GB 2041908	A	17-09-1980	KEINE
EP 0332388	A	13-09-1989	AT 79850 T 15-09-1992 AU 3342789 A 05-10-1989 DE 68902554 D1 01-10-1992 DE 68902554 T2 08-04-1993 DK 213390 A 06-09-1990 EP 0332388 A1 13-09-1989 ES 2036028 T3 01-05-1993 WO 8908627 A1 21-09-1989 GR 3006369 T3 21-06-1993 JP 4507393 T 24-12-1992 PT 89921 A , B 10-11-1989 US 5147459 A 15-09-1992 ZA 8901728 A 29-11-1989
US 4762623	A	09-08-1988	KEINE